

51

Int. Cl.:

D 21 h, 1/40

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.: 55 f, 16

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1771 128

Aktenzeichen: P 17 71 128.3

Anmeldetag: 6. April 1968

Offenlegungstag: 3. Februar 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 13. April 1967

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 630515

54

Bezeichnung: Papierbeschichtungen zur Verbesserung der Ablöseeigenschaften von Papier

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Stauffer-Wacker Silicone Corp., Adrian, Mich. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Pass, B., Dr., Rechtsanwalt, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Neuroth, Charles George, Highway, Mich. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 19. 3. 1970

DT 1771128

- 5. APR. 1968

Dr. Walter Beil  
Alfred Hoeppener  
Dr. Hans Joachim Wolff  
Dr. Hans Chr. Beil

Rechtsanwälte  
Frankfurt a. M. - Höchst  
Adelonstr. 58 - Tel. 30 10 24

Unsere Nr. 14 628

Stauffer Chemical Company  
New York, N.Y., U.S.A.

Papierbeschichtungen zur Verbesserung der Ablöseigenschaften von  
Papier

Die Erfindung betrifft Beschichtungsmaterialien aus modifizierten Organopolysiloxanen, welche dem damit beschichteten Papier gute Abtrenn- oder Ablöseigenschaften (release) verleihen. Bei diesen modifizierten Organopolysiloxanen handelt es sich um härtbare, gepfropfte Polysiloxane mit endständigen Hydroxygruppen, welche durch Umgebungsfeuchtigkeit hydrolsierbar sind. Im allgemeinen werden die härtbaren gepfropften Polysiloxane mit einem flüssigen Medium gemischt, auf ein Substrat aufgetragen und danach unter Bildung einer Schicht gehärtet, welche dem Substrat Ablöseigenschaften verleiht.

Es ist bekannt, daß man Papier mit linearen Organopolysiloxanen beschichten kann, um ihnen gute Ablöse- oder Abtrenneigenschaften zu verleihen. Diese Organopolysiloxane haften jedoch nicht genügend am Papier. Außerdem quellen sie in Berührung mit fast allen bekannten Klebstoffen, selbst wenn sie vulkanisiert sind. Hinzu kommt, daß sie in gewissem Maße die Klebeeigenschaften des Klebstoffs, vermutlich infolge Eindringens niedermolekularer Anteile in das Substrat verschlechtern.

Siloxanharze wiederum haften sehr gut am Papier, verleihen jedoch dem beschichteten Substrat nicht die erwünschten Ablöseigenschaften.

109886/0462

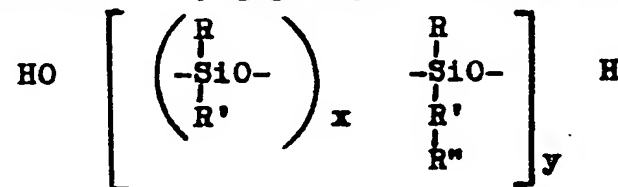
Außerdem sind diese Siloxanharzbeschichtungen zu steif und brüchig für die meisten Zwecke und ergeben Beschichtungen mit Rissen, z. B. dann, wenn das Substrat gefaltet wird.

Ein Ziel dieser Erfindung ist daher ein Material, welches dem Papier Ablöseeigenschaften verleiht, welches biegsam und reißfest ist, am Papier haftet und praktisch keinen Einfluß auf ein klebendes Substrat hat, wenn es in Berührung mit einer Klebefolie ist. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist ein Verfahren, mit welchem man dem Papier Ablöseeigenschaften verleiht.

Diese Ziele werden erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß man als Material zur Verbesserung der Ablöseeigenschaften von Papier ein härtbare, im wesentlichen lineares Organopolysiloxan verwendet, welches endständige Hydroxygruppen oder solche Gruppen enthält, die durch Umgebungsfeuchtigkeit hydrolysiert werden können, und welches mindestens eine organische Gruppe enthält, die durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung an das Organopolysiloxan gebunden ist.

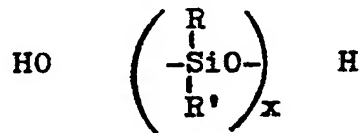
Das härtbare, gepfropfte Organopolysiloxan wird auf das Papier in Gegenwart eines flüssigen Mediums und eines Vernetzungsmittels aufgetragen und danach zu einer Schicht gehärtet, welche elastisch ist, am Substrat haftet und praktisch keinen Einfluß auf einen Klebstoff hat, wenn es in Berührung mit einer Klebefolie ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß man auf das Papier oder auf ein anderes ebenes Substrat einen die Ablösung fördernden Stoff aufträgt, welcher aus endständige Hydroxygruppen enthaltenden, gepfropften Polysiloxanen der Formel



besteht, in welcher R und R' organische Gruppen sind, die gleich oder verschieden sein können und 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, R'' eine monomere oder polymere Gruppe ist, die auf die R- oder R'-Gruppen aufgepfropft ist, x eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und y eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist.

Die durch R" dargestellte, aus Monomeren, Polymeren und Mischpolymeren bestehende Gruppe R" wird in Gegenwart eines Katalysators mit Organopolysiloxanen umgesetzt, welche durch die Formel



dargestellt werden können, in der R und R' die oben angegebene Bedeutung haben und Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Cycloalkoxy- oder Aryloxygruppen sind und x die oben angegebene Bedeutung hat. Unter den verschiedenen Organopolysiloxanen werden die Alkylpolysiloxane, insbesondere die niederen Alkylpolysiloxane und ganz besonders Polydimethylsiloxane bevorzugt.

Zu den organischen monomeren Verbindungen, welche zur Herstellung gepfropfter Organopolysiloxane verwendet werden können, gehören verzweigt-kettige und geradkettige monomere Olefine mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Äthylen, Propylen, Butylen, Isobutylen, Isopren, Butadien, Hexylen, Octylen, 1-Decen, Dodecen, Tetradecen, Hexadecen, Octadecen; ungesättigte, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, Alphamethylstyrol, Alphaäthylstyrol, Alphabutylstyrol, Vinyltoluol usw. Andere brauchbare monomere Verbindungen sind die halogenierten monoolefinischen Kohlenwasserstoffe, wie Chloropren, Chlorstyrol, Alhabromstyrol, 2,5-Dichlorstyrol, 2,5-Dibromstyrol, 3,4-Dichlorstyrol, 3,4-Difluorstyrol, o-, m- und p-Fluorstyrole, 2,6-Dichlorstyrol, 2,6-Difluorstyrol, 3-Chlor-4-Fluorstyrol, 2,4,5-Trichlorstyrol, Dichlormonofluorstyrol, Chloräthylen, 1,1-Dichloräthylen, Phenyläthylen, Fluoräthylen, Jodäthylen, 1,1-Dibromäthylen, 1,1-Difluoräthylen, 1,1-Dijodäthylen usw. Beispiele für verwendbare ungesättigte Säuren sind Vinylessig-, Acryl-, Methacryl-, Croton-, 3-Buten-, Zimt-, Malein-, Trimethylmalein-, Laurin-, Olein-, Linolein-, Lenolen-, Hexensäure usw. Andere brauchbare Verbindungen sind Ester organischer Säuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutytrat, Vinylvalerat, Vinylcaproat, Vinylbenzoat, Vinyltoluat, Vinyl-p-Chlorbenzoat, Vinyl-o-Chlorbenzoat, Vinyl-m-Chlorbenzoat und ähnliche Vinylhalogenbenzoate, Vinyl-p-Methoxybenzoat,

Vinyl-o-Methoxybenzoat, Vinyl-p-Äthoxybenzoat, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Amylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Heptylacrylat, Octylacrylat, 3,5,5-Trimethylhexylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat, Tetradecylacrylat, Octodecylacrylat, Isopropenylacetat, Isopropenylpropionat, Isopropenylbutyrat, Isopropenylisobutytrat, Isopropenylvalerat, Isopropenylcaproat, Isopropenylbenzoat, Isopropenyl-p-Chlorbenzoat, Isopropenyl-o-Brombenzoat, Isopropenyl-m-Chlorbenzoat, Isopropenyltoluat, Isopropenyl- $\alpha$ -Chloracetat, Isopropenyl- $\alpha$ -Brompropionat, Vinyl- $\alpha$ -Chloracetat, Vinyl- $\alpha$ -Bromacetat, Vinyl- $\alpha$ -Chlorpropionat, Vinyl- $\alpha$ -Brompropionat, Vinyl- $\alpha$ -Jodpropionat, Vinyl- $\alpha$ -Chlorbutyrat, Vinyl- $\alpha$ -Chlorvalerat, Vinyl- $\alpha$ -Bromvalerat, Allylchlorcarbonat, Allylformat, Allylacetat, Allylpropionat, Allylbutyrat, Allylvalerat, Allylcaproat, Diallylphthalein, Diallylsuccinat, Diäthylenglycol-bis-Allylcarbonat, Allyl-3,5,5-Trimethylhexoat, Diallyladipat, Diallylaubacat, Diallylfumarat, Allylbenzoat, Allylacrylat, Allylcrotonat, Allyloleat, Allylchloracetat, Allyltrichloracetat, Allylchlorpropionat, Allylchlorvalerat, Allyllactat, Allylpyruvat, Allylaminoacetat, Allylacetoacetat, Allylthioacetat, sowie die diesen Allylester entsprechenden Methylester. Andere brauchbare Vinylverbindungen sind die Vinylaromaten, wie Vinylpyridin, Vinylnaphthylen, Divinylbenzol, sowie die Vinylsiliziumverbindungen, wie Vinyltriäthoxysilane.

Außerdem können organische Nitrile, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Äthacrylnitril, Crotonitril usw. zur Herstellung gefropfter Polysiloxane verwendet werden. Wie bereits betont wurde, können die Monomeren allein oder in Kombinationen von zwei oder drei oder noch mehr verwendet werden. Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt bei Verwendung von Styrol und substituierten Styrolen in Verbindung mit Acrylaten und Methacrylaten. Beispiele für Styrol/Acrylat-Kombinationen, welche mit Erfolg auf endständige Hydroxylgruppen enthaltende Polydimethylsiloxane aufgepfropft wurden und zufriedenstellende Mittel zur Verbesserung der Ablöseeigenschaften lieferten, sind Styrolbutylacrylat, Styrolbutylmethacrylat, Styrol-2-Äthylhexylacrylat, Styrol-2-Äthylhexylacrylat-Butylacrylat, Styroläthylmethacrylat, Styrolisobutylmethacrylat, usw.

109886/0462

Das Aufpfropfen der monomeren oder polymeren Gruppen auf die Organopolysiloxane wird zweckmäßigerweise unter Verwendung eines freie Radikale bildenden Katalysators, normalerweise eines Peroxids durchgeführt. Schon 0,05 % der aktiveren Peroxidkatalysatoren, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsteilnehmer, sind in den meisten Fällen ausreichend. Wenn höhere Reaktionsgeschwindigkeiten gewünscht werden, können 2 % Katalysator oder noch mehr verwendet werden. Im allgemeinen ist es ratsam, die Menge von 1 % nicht zu überschreiten, weil höhere Konzentrationen Kupplungsreaktionen begünstigen, welche verständlicherweise die Viskosität des Reaktionsgemisches erhöhen.

Bei Anwendung eines freie Radikale bildenden Katalysators verläuft die Umsetzung beim Chargenverfahren im allgemeinen mit zufriedenstellender Geschwindigkeit, wenn die Temperatur zwischen etwa 60 und etwa 130° C gehalten wird. Wird ein kontinuierliches Verfahren durchgeführt, oder wird das Chargenverfahren ohne einen freie Radikale bildenden Katalysator durchgeführt, dann können wesentlich höhere Temperaturen, z. B. bis zu 160° C mit Vorteil angewendet werden.

Beispiele für geeignete Peroxid-Initiatoren sind solche, die mindestens eins der Peroxidsauerstoffatome an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden enthalten, wie die Dialkylperoxide, z.B. Di-tert. Butyl- und Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie tert. Butylhydroperoxid, Cumylhydroperoxid, und Decylenhydroperoxide; cyclische Peroxide, wie Ascaridol und 1,5-Dimethylhexan-1,5-Peroxid; Perester, wie tert. Butylperbenzoat, tert. Butylperoxyisopropylcarbonat und tert. Butylperoctoat. Andere brauchbare Peroxide sind Ketonperoxide, wie Acetonperoxid und Cyclohexanonperoxid.

Acylperoxide und Persäuren können als Initiatoren bei der Herstellung von Pfropfpolymeren verwendet werden. Jedoch bewirken diese Initiatoren eine geringere Pfropfung, d. h. niedrigere Ausbeuten an gepfropftem Produkt. Der Unterschied beruht wahrscheinlich auf der Natur der gebildeten Radikale; z. B. haben tert. Alkoxyradikale von Di-tert. Butylperoxid eine starke Neigung, Wasserstoffatome abzuziehen, was einen wichtigen Schritt beim Pfropfvorgang darstellt.

Hingegen sind aus Acylperoxiden, z. B. Benzoylperoxid gebildete Acyloxyradikale zwar wirksame Initiatoren, jedoch relativ unwirksam bei der Abziehung von Wasserstoffatomen.

Zwar ist es möglich, den Pfropfvorgang unter Verwendung von Organopolysiloxanen durchzuführen, die frei von endständigen Hydroxygruppen sind, welche durch Umgebungsfeuchtigkeit hydrolysiert werden können, und anschließend das gepfropfte Polymere zur Einführung solcher Gruppen zu behandeln, jedoch wird es bei dem Pfropfvorgang vorgezogen, von einem endständige Hydroxygruppen enthaltenden Organopolysiloxan auszugehen. Nach dieser Stufe wird das gepfropfte Polymere entsprechend behandelt, um die Hydroxygruppen in solche Gruppen umzuwandeln, welche durch Umgebungsfeuchtigkeit hydrolysiert werden können.

Das Hydroxyorganopolysiloxan-Material kann in geringen Mengen Moleküle mit nur einer Hydroxygruppe enthalten, oder es kann eine kleinere Zahl an Molekülen vorliegen, welche mehr als zwei Hydroxylgruppen aufweisen. In jedem Falle wird ein Hydroxyorganopolysiloxanmaterial bevorzugt, welches durchschnittlich etwa 1,75 bis etwa 2,25 Hydroxylgruppen pro Molekül enthält.

Es wird angenommen, daß die Kettenlänge des Polysiloxans wichtig ist, obgleich Pfropfung bei Siloxanen von fast beliebiger Kettenlänge beobachtet worden ist. Wenn das Siloxanmaterial Moleküle von kurzer Kettenlänge enthält, bleiben viele dieser Moleküle ungepfropft. Sehr langkettiges Material wiederum kann zu einem gepfropften Produkt führen, welches äußerst viskos und schwierig zu handhaben ist. Deshalb werden Hydroxypolysiloxane vorgezogen, die einen Polymerisationsgrad von etwa 100 bis 5000, entsprechend einer Viskosität von etwa 100 bis 50 000 Centipoises, haben. Insbesondere sollte die Viskosität der Hydroxypolysiloxane im Bereich von etwa 200 bis 10 000 Centipoises liegen. In solchen Fällen, in welchen ein leicht gelbes gepfropftes Produkt gewünscht wird, sollte die Viskosität vorzugsweise im Bereich von etwa 300 bis 1000 Centipoises liegen.

Das bei der Pfropfung angewendete Mengenverhältnis von organischem Monomer oder Polymer kann innerhalb weiter Bereiche schwanken; jedoch wurde gefunden, daß stark verbesserte physikalische

109886/0462

Eigenschaften erzielt werden, wenn das Reaktionsgemisch etwa 25 bis etwa 75 Gew.% organische Monomeren oder Polymeren enthält. Vorzugsweise machen die organischen Monomeren oder Polymeren etwa 40 bis 65 Gew.% der gesamten Reaktionsteilnehmer aus .

Im allgemeinen werden diese dem Papier verbesserte Ablöseeigenschaften verleihenden Zusammensetzungen dadurch hergestellt, daß man zunächst endständige Hydroxygruppen enthaltende, gefropfte Polysiloxane in einem inerten flüssigen Medium mischt und danach ein Vernetzungsmittel zusetzt, bevor man das ganze auf ein Papiersubstrat aufträgt. Es ist jedoch auch möglich, das Vernetzungsmittel dem flüssigen Medium vor der Zugabe des gefropften Polysiloxans zuzusetzen. Außerdem wurde in mehreren Fällen gefunden, daß die Papierablöseeigenschaften erheblich verbessert werden können, wenn das endständige Hydroxygruppen enthaltende, gefropfte Polysiloxan mit einem flüssigen Medium gemischt wird, das vorzugsweise ein Lösungsmittel für das gefropfte Polysiloxan und ein Nichtlösungsmittel für die darauf aufgepfropften organischen Gruppen ist. Das auf diese Weise hergestellte Material, welches entweder eine Lösung oder eine Emulsion ist, wird dann mit dem Vernetzungsmittel vermischt und in bekannter Weise aufgetragen. Wenn die Zusammensetzung eine Lösung ist, kann sie auf das Papiersubstrat durch Aufsprühen oder Eintauchen in einer herkömmlichen Beschichtungsvorrichtung aufgetragen und bei Temperaturen zwischen etwa 25 und etwa 120° C , vorzugsweise zwischen etwa 30 und etwa 70° C getrocknet werden. Wenn das Papier jedoch mit einer Emulsion behandelt wird, kann es mit der Emulsion besprüht und dann zur Entfernung der überschüssigen Emulsion ausgequetscht und danach getrocknet werden.

Beispiele für Vernetzungsmittel, welche in einem Einkomponentensystem verwendet werden können, sind Silane der allgemeinen Formel  $(R''')_n\text{Si}(X)_{4-n}$ , in welcher R''' eine relativ inerte Gruppe, z. B. eine Alkyl-, Alkoxy- oder Arylgruppe, X eine durch Umgebungsfeuchtigkeit leicht hydrolysierbare Gruppe, z. B. eine Acyloxy-, Oxamino-, Dialkylaminoxy- oder ähnliche Gruppe, und n eine ganze Zahl, nämlich 1 oder 2 ist. Die durch X dargestellte Acyloxygruppe kann eine beliebige gesättigte, aliphatische Monoacylgruppe, wie Propionyl-,



Butyryl-, Hexoyl-, 2-Äthylhexoyl-, Octanoyl-, Isovaleryl- oder Stearylgruppe sein. Beispiele für Arylgruppen sind Phenyl-, Toly-, Xyl-, Naphthylgruppe/n usw. Typische Vertreter solcher Silane sind Methyltriacetoxysilan, Isopropoxytriacetoxysilan, Methyltriacetoxaminosilan, Methyltrisdiäthylaminooxysilan, Äthyltriacetoxysilan, Dimethoxydiacetoxysilan, Dipropoxydiacetoxysilan, Dibutoxydiacetoxysilan usw.

Bei einem Zweikomponentensystem werden die gepfropften Organopolysiloxane mit einem Vernetzungsmittel und einem Katalysator vermischt, wobei der letztere im allgemeinen unmittelbar vor der Verwendung zugegeben wird. In diesem System ist das Vernetzungsmittel entweder ein Polyalkoxysilan der Formel  $(R''''O)_z Si('''')_{4-z}$  oder ein Polyalkoxysiloxan, in welchem die Siliziumatome durch Si-O-Si-Bindungen verknüpft sind und die restlichen Valenzen des Siliziumatoms durch  $R''''O$  und  $R''''$  abgesättigt sind. In den vorstehenden Formeln sind die durch  $R'''$  dargestellten Gruppen einwertige Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, während die durch  $R''''$  dargestellten Gruppen einwertige Kohlenwasserstoffreste oder halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sind;  $z$  ist eine ganze Zahl, nämlich 3 oder 4. Beispiele für solche durch  $R'''$  dargestellten einwertigen Kohlenwasserstoffreste sind Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Hexyl, Octyl, Phenyl, Vinyl, Allyl, Äthylallyl, Butadienyl usw. Die durch  $R''''$  dargestellten Reste können die gleichen wie die durch  $R'''$  dargestellten Reste, sowie die entsprechenden halogenierten Gruppen, z. B. die Chlormethyl-, 2-Brom-4,6-Dijodphenyl-, 1,2-Difluorvinyl-, 3,4-Difluorcyclopentyl-, 2-Bromcyclopenten-2,3-yl- und 6-Chlorhexylgruppe sein.

Zu den hier verwendeten Polyalkoxysilanen gehören Monoorganotrihydrocarbonoxysilane, Tetrahydrocarbonoxysilane, z. B. Orthosilikate und partielle Hydrolysate solcher Silane. Die Polyalkoxyverbindungen, z. B. Äthylorthosilikat oder ein partiell hydrolysiertes Äthylsilikat, wie Äthylsilikat "40", welches hauptsächlich aus Decaäthyltetrasilikat besteht, sind typische Vertreter solcher Verbindungen.

Die Polyalkoxysilane und Polyalkoxysiloxane, die entweder allein oder in Kombination verwendet werden können, sollten in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 10 %, vorzugsweise von etwa 1 bis 5 %, bezogen auf das Gewicht der gepfropften Organopolysiloxane eingesetzt werden.

Wenn das Gesamtgewicht der Polyalkoxysilane oder Polyalkoxysiloxane unter etwa 0,2 %, bezogen auf das Gewicht der gepfropften Organopolysiloxane, liegt, tritt nur sehr wenig Vernetzung auf. Wenn andererseits das Gesamtgewicht der Polyalkoxysilane oder -siloxane etwa 10 Gew.% des gepfropften Organopolysiloxans ausmacht, wird die Härtingszeit nicht wesentlich verringert.

Außerdem ist es entscheidend, daß ein Metallsalz einer Carbonsäure oder Dibutylzinnbutoxychlorid als Katalysator zur Beschleunigung der Härtung dieser gepfropften Polysiloxane in dem Zweikomponentensystem verwendet wird. Beispiele für brauchbare Salze sind: die von Blei, Zinn, Nickel, Kobalt, Eisen, Cadmium, Chrom, Zink usw.. Beispiele für geeignete Härtungskatalysatoren sind Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnbutoxychlorid, Dibutylzinndilaktat, Kobaltnaphthenat, Chromoctoat, Dibutylzinnbenzoat usw. Die angewendete Menge an Katalysator wird durch die gewünschte Härtungsgeschwindigkeit bestimmt. Im allgemeinen sind etwa 0,5 bis etwa 1,0 %, bezogen auf das Gewicht des gepfropften Organopolysiloxans und Vernetzungsmittels ausreichend.

Verschiedene organische Lösungsmittel und Emulgierungsmittel können als flüssiges Medium zum Auftragen dieser Zusammensetzungen auf das Papier verwendet werden. Beispiele für solche Lösungsmittel sind halogenierte, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Dichlormethan; Aromaten, wie Benzol, Toluol, Xylol usw.. Andere Lösungsmittel und Emulgierungsmittel, welche verwendet werden können, sind die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Neopentan, Hexan, Heptan; organische Äther, wie Diäthyläther, Diisopropyläther, Dibutyläther, Amyläther usw.; Ketone, wie Äthylisobutylketon usw.. Andere organische Verbindungen, welche als flüssiges Medium verwendet werden können, sind Polyäthylenglycol, Celluloseäther, Polyvinylalkohol, Polyacrylamide, aliphatische Fluorkohlenwasserstoffe und niedrigsiedende Siloxane.

Im allgemeinen enthält die Beschichtung etwa 1 bis 10 %, vorzugsweise etwa 2 bis 5 % gefropftes Polysiloxanpolymer, bezogen auf das Gewicht des Lösungsmittels oder Emulgierungsmittels. Wenn die Konzentration mehr als etwa 5 % beträgt, wird die Beschichtungszusammensetzung häufig sehr viskos und ist nur schwierig auf das Papiersubstrat aufzutragen.

Die erfindungsgemäß beschichteten Papiere und Folien sind sehr abweisend gegenüber Klebstoffen und klebrigen Substanzen aller Art und sind darüber hinaus von stark hydrophober Natur. Außerdem beeinflussen diese Beschichtungszusammensetzungen die Klebstoffe von Klebefolien nicht wesentlich und beeinträchtigen dadurch nicht deren Klebevermögen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teile beziehen sich auf das Gewicht, wenn nichts anderes vermerkt ist.

#### Herstellung von gefropften Polysiloxanen

##### Beispiel 1:

Ungefähr 79 Teile Styrol, 97 Teile Butylacrylat, 118 Teile eines endständige Hydroxygruppen enthaltende Polysiloxans und 0,8 Teile Di-tert. Butylperoxid werden unter einer Stickstoffatmosphäre und unter Rühren in einen Reaktor aus nichtrostendem Stahl gegeben. Die Reaktionsteilnehmer werden auf etwa 120° während 45 Minuten erhitzt und etwa 6,5 Std. zwischen 120 und 130° C gehalten. Das Rohprodukt wird dann auf etwa 65° C abgekühlt, und die nichtumgesetzten Monomeren werden bei etwa 100° C und etwa 5 mm Hg entfernt. Ungefähr 92,1 % der Monomeren werden umgewandelt, und das Produkt hat eine Viskosität von etwa 6600 cps bei 25° C.

##### Beispiel 2:

In einen Reaktor aus nichtrostendem Stahl werden etwa 128 Teile Butylacrylat, 85,5 Teile eines endständige Hydroxygruppen enthaltenden Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 400 cps und etwa 0,64 g tert. Butylperoctoat unter Stickstoff und unter Rühren gegeben. Die Temperatur des Gemisches wird etwa 4 Std. bei etwa 80° gehalten. Die nichtumgesetzten Monomeren werden bei etwa 100° C und etwa 5 mm Hg entfernt, wobei ein Produkt mit einer Viskosität von etwa 7800 cps bei 25° C erhalten wird.

109886/0462

Beispiel 3:

In einen Reaktor aus nichtrostendem Stahl werden etwa 100 Teile Äthylacrylat, 66,7 Teile eines endständige Hydroxygruppen enthaltenden Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von etwa 400 cps und 0,5 Teile tert. Butylperoctoat unter Stickstoff und unter Rühren gegeben. Das Gemisch wird etwa 4 Std. unter Rühren auf etwa 80° C erwärmt. Die nichtumgesetzten Monomeren werden dann bei einer Temperatur von etwa 100° C und einem Vakuum von etwa 5 mm Hg entfernt. Das Produkt hat eine Viskosität bei 25° C von etwa 12 000 cps.

Beispiel 4:

In einen Reaktor aus nichtrostendem Stahl werden etwa 104 Teile Styrol, 69,4 Teile eines endständige Hydroxygruppen enthaltenden Polydimethylsiloxans (400 cps) und 0,5 Teile Di-tert. Butylperoxid unter Stickstoff und unter Rühren gegeben. Das Gemisch wird etwa 4 Std. auf etwa 130° C erhitzt. Die nichtumgesetzten Monomeren werden bei etwa 100° C und etwa 5 mm Hg entfernt. Das gewonnene Produkt hat eine Viskosität von etwa 11 800 cps.

Beispiel 5:

In einen Reaktor aus nichtrostendem Stahl werden etwa 41,6 Teile Styrol, 77 Teile Butylacrylat, 78,1 Teile endständige Hydroxygruppen aufweisendes Polydimethylsiloxan (400 cps) und 0,5 Teile Di-tert. Butylperoxid entsprechend Beispiel 4 gegeben. Das gewonnene Produkt hat eine Viskosität von etwa 8 800 cps.

Beispiel 6:

Ungefähr 20,8 Teile Styrol, 102,6 Teile Butylacrylat, 82,3 Teile endständige Hydroxygruppen aufweisendes Polydimethylsiloxan (400 cps) und 0,62 Teile Di-tert. Butylperoxid werden nach dem Verfahren von Beispiel 4 in einen Reaktor gegeben. Das gewonnene Produkt hat eine Viskosität von etwa 7800 cps.

Beispiel 7:

Ungefähr 166 Teile Stearylmethacrylat, 166 Teile endständige Hydroxygruppen enthaltendes Polydimethylsiloxan (400 cps), 90 Teile Benzol und 0,83 Teile tert. Butylperoctoat werden nach dem Verfahren von Beispiel 4 in einen Reaktor gegeben. Das Gemisch wird etwa 5,5 Std.

bei etwa 80° C gehalten. Das Lösungsmittel und die nichtumgesetzten Monomeren werden unter Vakuum entfernt, und das gewonnene Produkt hat eine Viskosität von 4880 cps.

Beispiel 8:

Ungefähr 350 Teile endständige Hydroxygruppen enthaltendes Polydimethylsiloxan (6700 cps), 45 Teile Vinylchlorid und 1,7 Teile tert. Butylperoctoat werden unter Stickstoff und unter Rühren in einen nichtrostenden Stahlreaktor gegeben. Das Gemisch wird etwa 4 Std. bei etwa 80° C umgesetzt und liefert ein Produkt, welches eine klare, blass purpurfarbene Flüssigkeit ist.

Beispiel 9:

Ungefähr 66,5 Teile endständige Hydroxygruppen enthaltendes Polydimethylsiloxan (400 cps), 90,1 Teile Äthylacrylat, 9,7 Teile Vinylidenchlorid und 0,5 Teile tert. Butylperoctoat werden unter Stickstoff und unter Rühren in einen nichtrostenden Stahlreaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wird etwa 5 Std. auf etwa 80° C erwärmt. Die nichtumgesetzten Monomeren werden unter Vakuum entfernt, und es wird ein Produkt mit einer Viskosität von etwa 12 000 cps erhalten.

Beispiel 10:

Ungefähr 65,5 Teile endständige Hydroxygruppen enthaltendes Polydimethylsiloxan (800 cps), 77 Teile Butylacrylat, 21,2 Teile Acrylnitril und 0,5 Teile tert. Butylperoctoat werden unter Stickstoff und unter Rühren in einen nichtrostenden Stahlreaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wird etwa 4 Std. auf etwa 70 bis 75° C erwärmt. Die nichtumgesetzten Monomeren werden unter Vakuum entfernt, und ein Produkt mit einer Viskosität von etwa 84 200 cps wird gewonnen.

Herstellung von das Ablösen fördernden Zusammensetzungen

Beispiel 11:

Zu etwa 5 Teilen des gemäß Beispiel 1 hergestellten Polymers werden etwa 95 Teile Methylenchlorid, 0,5 Teile Äthylsilikat "40" und 0,1 Teil Dibutylzinnbutoxychlorid unter Rühren gegeben. Ein Stück Kraftpapier wird in zwei Teile geteilt; der eine Teil wird in die Zusammensetzung getaucht. Der Überschuß wird entfernt und das behandelte Papier bei etwa 70° C getrocknet. Eine Probe eines Heißschmelzklebstoffs der H. B. Fuller Company wird auf beide Teile des

Kraftpapiers aufgetragen und gekühlt. Der Teil des Kraftpapiers, der mit der das Ablösen fördernden Zusammensetzung beschichtet ist, weist ausgezeichnete Ablöseeigenschaften auf, während auf der unbehandelten Fläche der Klebstoff weiter haftet.

Beispiel 12:

Nach dem in Beispiel 11 beschriebenen Verfahren werden etwa 5 Teile des gemäß Beispiel 2 hergestellten Polymers zu etwa 95 Teilen Methylenchlorid, 0,5 Teilen Äthylsilikat "40" und 0,1 Teil Dibutylzinnbutoxychlorid gegeben. Kraftpapier, welches mit dieser die Ablösung fördernden Zusammensetzung behandelt worden ist, zeigt ein ausgezeichnetes Abziehverhalten, während der Klebstoff weiter an dem unbehandelten Papier haftet.

Beispiel 13:

Ein Stück Kraftpapier wird nach dem in Beispiel 11 beschriebenen Verfahren mit der Zusammensetzung von Beispiel 3 behandelt. Der mit der Ablösezusammensetzung behandelte Teil des Papiers zeigt ein ausgezeichnetes Ablöseverhalten.

Beispiel 14:

Ein Stück Kraftpapier wird nach dem in Beispiel 11 beschriebenen Verfahren mit der Zusammensetzung von Beispiel 4 behandelt. Der mit dieser Zusammensetzung behandelte Teil des Papiers zeigt ein ausgezeichnetes Ablöseverhalten, während der Klebstoff an dem unbehandelten Teil weiter haftet.

Beispiel 15:

Ein Stück Kraftpapier wird mit der Zusammensetzung von Beispiel 6 nach dem Verfahren von Beispiel 11 behandelt. Der mit dieser Zusammensetzung behandelte Teil des Papiers hat ein ausgezeichnetes Ablöseverhalten, während der nichtbehandelte Teil dieses gute Abziehverhalten nicht besitzt.

Beispiel 16:

Ein Stück Kraftpapier wird nach dem Verfahren von Beispiel 11 mit der Zusammensetzung von Beispiel 7 behandelt. Der derart behandelte Teil des Papiers zeigt ausgezeichnete Ablöseeigenschaften, nicht jedoch der unbehandelte Teil.

Beispiel 17:

Ein Stück Kraftpapier wird nach dem in Beispiel 11 beschriebenen Verfahren mit der Zusammensetzung von Beispiel 8 behandelt. Der Heißschmelzklebstoff läßt sich sofort von dem behandelten Teil abziehen, während er am unbehandelten Teil haften bleibt.

Beispiel 18:

Ein Stück Kraftpapier wird nach dem Verfahren von Beispiel 11 mit der Zusammensetzung von Beispiel 9 behandelt, wobei jedoch als Lösungsmittel Hexamethyldisiloxan anstelle von Methylenchlorid verwendet wird. Die Heißschmelzbeschichtung löst sich von dem behandelten Teil, bleibt jedoch an dem unbehandelten Teil kleben.

In einem ähnlichen Versuch wird ein Stück Kraftpapier nur mit Hexamethyldisiloxan behandelt, getrocknet und dann mit dem Heißschmelzklebstoff beschichtet. Das nur mit dem Hexamethyldisiloxan behandelte Kraftpapier zeigt kein Ablöseverhalten gegenüber der Heißschmelzbeschichtung.

Beispiel 19:

Ein Stück Kraftpapier wird nach dem in Beispiel 11 beschriebenen Verfahren mit der Zusammensetzung von Beispiel 10 behandelt, wobei jedoch als Lösungsmittel Hexamethyldisiloxan anstelle von Methylenchlorid verwendet wird. Der behandelte Teil läßt sich gut ablösen, während der Klebstoff am unbehandelten Teil haften bleibt.

Beispiel 20:

Zu etwa 5 Teilen des gemäß Beispiel 1 hergestellten Polymers werden etwa 95 Teile Methylenchlorid und 0,5 Teile Vinyltriacetoxysilan unter Rühren gegeben. Ein Stück Kraftpapier wird hineingetaucht und bei etwa 40° C getrocknet. Ein Heißschmelzklebstoff (H. B. Fuller Company) wird auf das behandelte Papier aufgetragen und gekühlt. Das behandelte Papier hat ein ausgezeichnetes Ablöseverhalten. In einem ähnlichen Versuch wird der Heißschmelzklebstoff auf unbehandeltes Papier aufgetragen. Dieses Papier zeigt kein Ablöseverhalten.

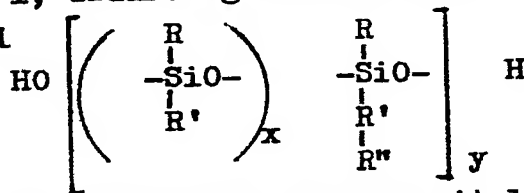
Bei Verwendung anderer Monomere und Gemische von Monomeren mit den Polysiloxanen in Gegenwart anderer Katalysatoren werden äquivalente Ergebnisse erhalten. Variationen und Modifikationen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen für den Fachmann auf der Hand.

109886/0462

P a t e n t a n s p r ü c h e

1.) Verfahren zur Verbesserung des Ablöseverhaltens von Papier, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Papier eine Zusammensetzung aufbringt, welche aus einem endständige Hydroxylgruppen enthaltenen, härtbaren Organopolysiloxan, das mindestens eine über eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gebundene polymere organische Seitenkette aufweist, einem inerten Lösungsmittel und einem Vernetzungsmittel besteht, worauf man das derart beschichtete Papier bei einer Temperatur zwischen etwa 25 und 120° C trocknet.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Organopolysiloxan der Formel



verwendet, in welcher R und R' organische Gruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sind, R'' eine polymere organische Gruppe, x eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und y eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist.

3.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als inertes Lösungsmittel einen aliphatischen Kohlenwasserstoff, aromatischen Kohlenwasserstoff, halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoff, Äther, ein Glycol, einen aliphatischen Fluorkohlenwasserstoff, ein Polyacrylamid oder niedrigsiedende Siloxane verwendet.

4.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Organopolysiloxan in einer Menge von etwa 1 bis 10 %, bezogen auf das Gewicht des Lösungsmittels, verwendet.

5.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Organopolysiloxan in Gegenwart eines Metallsalzes einer Carbonsäure oder von Dibutylzinnbutoxychlorid als Katalysator härtet.

109886/0462



6.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vernetzungsmittel ein Silan der Formel  $(R'')_n\text{Si}(X)_{4-n}$  verwendet, in welcher  $R''$  ein Alkyl-, Alkoxy- oder Arylrest und  $X$  ein Acyloxy-, Oxamino- oder Dialkylaminooxyrest und  $n$  die Zahl 1 oder 2 ist.

7.) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vernetzungsmittel Polyalkoxysilane oder Polyalkoxysiloxane verwendet.

8.) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Organopolysiloxan verwendet wird, bei welchem der  $R''$ -Rest über eine Alkylengruppe an das Siliziumatom gebunden ist.

Für  
Stauffer Chemical Company  
New York, N.Y., U.S.A.

*R. M. i.*  
Rechtsanwalt

1970-1971